

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Katsuyuki NONAKA et al.

Serial No.: 10/676,805

Filed: October 1, 2003



Group Art Unit: 1756

Examiner:

For: TONER KIT AND COLOR-IMAGE-FORMING METHOD

**Certificate of Mailing**

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on:

Date: 01/12/04

By: [Signature]

Marc A. Rossi

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

JAPAN 2002 - 290527      October 2, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith. It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

01/12/04  
Date

Attorney Docket: OKAB:002

Respectfully submitted,

[Signature]

Marc A. Rossi

Registration No. 31,923

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 2 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 9 0 5 2 7  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 2 9 0 5 2 7 ]

出 願 人  
Applicant(s): キヤノン株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4642112

【提出日】 平成14年10月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 トナーキットおよびカラー画像形成方法

【請求項の数】 22

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 野中 克之

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 御厨 裕司

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 谷内 信也

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 渡辺 俊太郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

**【代理人】****【識別番号】** 100096828**【弁理士】****【氏名又は名称】** 渡辺 敬介**【電話番号】** 03-3501-2138**【選任した代理人】****【識別番号】** 100059410**【弁理士】****【氏名又は名称】** 豊田 善雄**【電話番号】** 03-3501-2138**【選任した代理人】****【識別番号】** 100110870**【弁理士】****【氏名又は名称】** 山口 芳広**【電話番号】** 03-3501-2138**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 004938**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0101029**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナーキットおよびカラー画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともカーボンブラックを有する非磁性ブラックトナーを含む4色以上のトナーによるカラー画像形成方法であって、静電荷像を担持するための静電荷像担持体を帯電し、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成し、現像手段が有するトナーによって静電荷像を現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体上のトナー像を中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写し、転写材上のトナー像を定着手段によって定着するカラー画像形成方法において使用されるトナーキットであって、

該ブラックトナーの重量平均粒子径を $D4b$ 、一点法BET比表面積を $Sb$ とし、該ブラックトナー以外のカラートナーの重量平均粒子径を $D4c$ 、一点法BET比表面積を $Sc$ としたとき、各色のトナーキットそれぞれが保有するトナーは関係式①および関係式②を同時に満足し、かつ、該トナーキットが保有するトナーのフロー式粒子像測定装置で計測される平均円形度が0.950乃至1.000であり、円形度標準偏差が0.040未満であるトナーキット。

$$0.60 \leq D4c / D4b \leq 0.96 \quad \text{関係式①}$$

$$0.750 \leq Sc / Sb \leq 1.000 \quad \text{関係式②}$$

【請求項2】 該ブラックトナーの個数粒子径分布から計算される $5.04 \mu m$ 以下の割合を $U5b$ とし、該カラートナーの個数粒子径分布から計算される $5.04 \mu m$ 以下の割合を $U5c$ とし、また、該ブラックトナーの重量粒子径分布から計算される $12.7 \mu m$ 以上の割合を $Up127b$ とし、該カラートナーの重量粒子径分布から計算される $12.7 \mu m$ 以上の割合を $Up127c$ としたとき、下記関係式③、関係式④および関係式⑤を同時に満足することを特徴とする請求項1に記載のトナーキット。

$$1.2 \leq U5c / U5b \leq 6.0 \quad \text{関係式③}$$

$$Up127b \leq 2.0\% \quad \text{関係式④}$$

$$Up127c \leq 1.0\% \quad \text{関係式⑤}$$

【請求項3】  $D4b$ および $D4c$ は、 $3.2 \mu m \leq D4b \leq 10 \mu m$ かつ

3.  $0\ \mu\text{m} \leq D_{4c} \leq 9.6\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載のトナーキット。

【請求項4】 該トナーは、少なくともシリカ微粒子を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項5】 該トナーは、BET比表面積の異なる少なくとも2種類の無機微粒子を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項6】 該トナーは、少なくともオイル処理を施されたシリカ微粒子を含有していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項7】 単位質量当たりのブラックトナーに添加される無機微粒子のトータルBET比表面積が、単位質量あたりのカラートナーに添加される無機微粒子のトータルBET比表面積よりも大きいことを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項8】 各色ごとに少なくとも静電荷像担持体、帯電、現像およびトナー保持手段を有し、それらがタンデム型に配置されている画像形成方法において使用されることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項9】 静電荷像担持体上のトナー像を中間転写体を介して転写材へ転写する工程を含む画像形成方法において使用されることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項10】 転写残トナー回収を兼ねている現像手段を用いた画像形成方法において使用されることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項11】 補給用現像剤中に少なくとも非磁性トナーと磁性キャリアを含み、現像手段は二成分現像剤を有し、該現像手段で使用された劣化キャリアを順次回収し、補給用現像剤中のフレッシュなキャリアを補給していく現像方式（オートリフレッシュ現像方式）に対応させた請求項1乃至10のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項 12】 少なくともカーボンブラックを有する非磁性ブラックトナーを含む 4 色以上のトナーによるカラー画像形成方法であって、静電荷像を担持するための静電荷像担持体を帯電し、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成し、現像手段が有するトナーによって静電荷像を現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体上のトナー像を中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写し、転写材上のトナー像を定着手段によって定着するカラー画像形成方法であって、

該ブラックトナーの重量平均粒子径を  $D4b$ 、一点法 BET 比表面積を  $Sb$  とし、該カラートナーの重量平均粒子径を  $D4c$ 、一点法 BET 比表面積を  $Sc$  としたとき、該トナーそれぞれが関係式①および関係式②を同時に満足し、かつ、該トナーのフロー式粒子像測定装置で計測される平均円形度が 0.950 乃至 1.000 であり、円形度標準偏差が 0.040 未満である画像形成方法。

$$0.60 \leq D4c / D4b \leq 0.96 \quad \text{関係式①}$$

$$0.750 \leq Sc / Sb \leq 1.000 \quad \text{関係式②}$$

【請求項 13】 該ブラックトナーの個数粒子径分布から計算される  $5.04 \mu m$  以下の割合を  $U5b$  とし、該カラートナーの個数粒子径分布から計算される  $5.04 \mu m$  以下の割合を  $U5c$  とし、また、該ブラックトナーの重量粒子径分布から計算される  $12.7 \mu m$  以上の割合を  $Up127b$  とし、該カラートナーの重量粒子径分布から計算される  $12.7 \mu m$  以上の割合を  $Up127c$  としたとき、下記関係式③、関係式④および関係式⑤を同時に満足することを特徴とする請求項 12 に記載の画像形成方法。

$$1.2 \leq U5c / U5b \leq 6.0 \quad \text{関係式③}$$

$$Up127b \leq 2.0\% \quad \text{関係式④}$$

$$Up127c \leq 1.0\% \quad \text{関係式⑤}$$

【請求項 14】  $D4b$  および  $D4c$  が、 $3.2 \mu m \leq D4b \leq 10 \mu m$  かつ  $3.0 \mu m \leq D4c \leq 9.6 \mu m$  であることを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の画像形成方法。

【請求項 15】 少なくともシリカ微粒子を含有するトナーを用いることを特徴とする請求項 12 乃至 14 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 16】 BET比表面積の異なる少なくとも 2 種類の無機微粒子を含有するトナーを用いることを特徴とする請求項 12 乃至 15 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 17】 少なくともオイル処理を施されたシリカ微粒子を含有するトナーを用いることを特徴とする請求項 12 乃至 16 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 18】 単位質量当たりのブラックトナーに添加される無機微粒子のトータル BET比表面積が、単位質量当たりのカラートナーに添加される無機微粒子のトータル BET比表面積よりも大きいことを特徴とする請求項 12 乃至 17 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 19】 各色ごとに少なくとも静電荷像担持体、帯電、現像およびトナー保持手段を有し、それらがタンデム型に配置されていることを特徴とする請求項 12 乃至 18 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 20】 静電荷像担持体上のトナー像を中間転写体を介して転写材へ転写する工程を含むことを特徴とする請求項 12 乃至 19 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 21】 転写残トナー回収を兼ねている現像手段を用いることを特徴とする請求項 12 乃至 20 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 22】 補給用現像剤中に少なくとも非磁性トナーと磁性キャリアを含み、現像手段は二成分現像剤を有し、該現像手段で使用された劣化キャリアを順次回収し、補給用現像剤中のフレッシュなキャリアを補給していく現像方式（オートリフレッシュ現像方式）を用いることを特徴とする請求項 12 乃至 21 のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、像担持体上に形成された潜像に現像剤を付着させて可視化する電子写真方式や静電記録方式などの複写機、プリンタ等の画像形成装置に使用されるトナーキットおよび画像形成方法に関するものである。



## 【0002】

## 【従来の技術】

電子写真によるフルカラー画像形成は、基本的にはイエロートナー、マゼンタトナーシアントナー及び必要に応じてブラックトナーとを組合せたものであり、特許文献1等に記載されている。フルカラーコピー画像は、3色あるいはブラックを含めた4色のトナーが順次転写紙上に重ね合わされる様になっており、現像特性のみならず転写特性も画像品質を決定する重要な因子である。更に、近年、フルカラー複写機やカラーレーザープリンタ等画像形成装置が広く普及するに伴い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。例えば、カタログ、地図の如き画像の複写では、微細な部分に至るまで、つぶれたり、とぎれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。また、デジタルな画像信号を使用しているカラーレーザープリンタの如き画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部及びライト部はドット面積をかえることによって表現されている。高画質とするためには、それら画像の忠実な現像のみならず、忠実な転写が求められる。転写に大きな影響を与える物性として、トナーの電気抵抗を挙げることができる。すなわち、カラートナーに内添される高抵抗の有機着色剤と、ブラックトナーに内添される低抵抗のカーボンブラックとの差が、それぞれの転写特性に違いを生じさせる。これはフルカラー画像形成において常に存在する問題であり、カラーの転写問題改善のため、例えば、色のステーションごとにトナー母体に添加する微粒子の添加量を変える方法（例えば、特許文献2参照）や、色によってトナー形状を変化させて対応させるものもある（例えば、特許文献3参照。）。さらには、色によってトナー母体に添加する微粒子の添加量を変えるものもある（例えば、特許文献4参照。）。

## 【0003】

しかし、装置の高機能化に伴い、これまでよりも更に転写性能を改善しなければならない状況が生まれつつある。例えば、最近では両面印刷機能が搭載されるのが常識になりつつあるが、設計の難しい高温高湿環境での一面目と二面目での転写特性の差に対しても簡便かつ十分に対応できる画像形成方法が求められるよ

うになっている。あるいは、多様なメディアへの印刷を可能にはするが、2回の転写による画像劣化の可能性がある二次転写機構を備えた機械においても、転写材へフルカラー画像を忠実に転写することが要求されるようになった。さらに、廃棄物を極力減らしたいとする時代背景から、一層の転写効率アップが望まれるようになっている。

**【0004】**

**【特許文献1】**

特公昭53-47176号公報

**【特許文献2】**

特開平2-284159号公報

**【特許文献3】**

特開平11-295931号公報

**【特許文献4】**

特開2000-267443号公報

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記状況を鑑み、種々のメディアへの転写に対応できるトナーキットおよび画像形成方法を提供することを目的とする。特に高温高湿環境においても高転写効率を維持しつつも飛び散り、がさつき等の問題発生を抑制するトナーキットおよび画像形成方法を提供することを目的とする。

**【0006】**

**【課題を解決するための手段】**

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、少なくともカーボンブラックを有する非磁性ブラックトナーを含む4色以上のトナーによるカラー画像形成方法であって、静電荷像を担持するための静電荷像担持体を帯電し、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成し、現像手段が有するトナーによって静電荷像を現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体上のトナー像を中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写し、転写材上のトナー像を定着手段によって定着するカラー画像形成方法において使用されるトナーキットであって、

該ブラックトナーの重量平均粒子径を $D4b$ 、一点法BET比表面積を $Sb$ とし、該カラートナーの重量平均粒子径を $D4c$ 、一点法BET比表面積を $Sc$ としたとき、各色のトナーキットそれぞれが保有するトナーは関係式①および関係式②を同時に満足し、かつ、該トナーキットが保有するトナーのフロー式粒子像測定装置で計測される平均円形度が0.950乃至1.000であり、円形度標準偏差が0.040未満であるトナーキットまたは画像形成方法により達成させる。

$$0.60 \leq D4c / D4b \leq 0.96 \quad \text{関係式①}$$

$$0.750 \leq Sc / Sb \leq 1.000 \quad \text{関係式②}$$

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、カラー画像形成方法において使用されるトナーキットおよび画像形成方法であって、ブラックトナーの重量平均粒子径を $D4b$ 、一点法BET比表面積を $Sb$ とし、カラートナーの重量平均粒子径を $D4c$ 、一点法BET比表面積を $Sc$ としたとき、各色のトナーキットそれぞれが保有するトナーは上記関係式①および上記関係式②を同時に満足し、かつ、該トナーキットが保有するトナーのフロー式粒子像測定装置で計測される平均円形度が0.950乃至1.000であり、円形度標準偏差が0.040未満であるトナーキットおよび画像形成方法であることを特徴とする。このような関係を満たすことで、転写効率の改善、ブラックトナーとカラートナーの転写性の調和、転写材の抵抗の影響を排除する等様々な効果がもたらされることが、本発明者らの検討結果から明らかとなった。特に、従来と比べたとき、高温高湿環境におけるブラックトナーを含む多色画像の二次転写効率の改善が顕著である。それらに加えて、転写電流の適正領域が広がる効果がもたらされる。二次転写のない画像形成方法においても、カラー画像上に転写されるブラックトナーの飛び散りが防止される効果がある。これも、カラートナーとブラックトナーの帯電性と転写性が調和した結果であると考えられる。

#### 【0008】

関係式①： $0.60 \leq D4c / D4b \leq 0.96$ により、低抵抗のカーボンブ

ラックが内添されるブラクトナーの種々の場面での接触面積を、カラートナーのそれよりも減らすことで、ブラクトナーからの電荷のリークが適度に抑制され、それにより二次転写効率が改良される。関係式②： $0.750 \leq S_c / S_b \leq 1.000$ により、ブラクトナーの電荷保持性が最適化され、カラートナーの転写特性とブラクトナーのそれとが良好にマッチングする。さらに、トナーの平均円形度が0.950乃至1.000であり、円形度標準偏差が0.040未満である条件を満たすと、転写効率のさらなる改善と、画像品質の改善効果が上乘せられ、種々のメディアにおいてカラー画像品位が飛躍的に向上する。

#### 【0009】

すなわち、効果のメカニズムとして、関係式①によるブラクトナー電荷リーク性の最適化、関係式②によるブラクトナーの電荷保持性の最適化およびトナーの平均円形度を一定の範囲とすることでの転写効率の向上が、有機的に結びつくことで、本発明の効果が現れることが推測できる。中間転写体を用いる場合には、各色の重ね合わせ画像をメディアへ転写するため、カラートナーとブラクトナーでは転写性が異なるにもかかわらず、同じ転写電流を用いねばならない。よって、よりシビアに各色の転写性能のバランスが求められる。また、高温高湿環境においてはトナーの抵抗による転写性の差がより顕著になる。関係式①と関係式②は、ブラクトナーはカラートナーと比べて粒径が大きいにもかかわらず、BET比表面積がカラートナーよりも大きいことを示している。それは、カラートナーよりも粒径が大きいことに起因する接触面積減少と、BET比表面積が大きいことに起因する電荷保持能の増大をもたらし、加えて円形度の大きな丸い形状を持つトナーには、均一な静電気力が働く。それらの相乗効果により各色の転写性能のバランス化が図られ、転写電流の限界領域が広がることによる転写設計性の拡大などが発現したと考えている。特に、転写工程の最も難しいことのひとつであると言われている、高温高湿環境での厚紙への二次転写に対する改善効果が顕著であった。

#### 【0010】

一方、一次転写だけでメディアへ直接転写する場合においても、特にカラー画像の上にブラックを載せる場合において飛び散りが防止される効果がある。これ

も、恐らくは上記条件を備えることで、トナーに印加される電気力線が最適化された結果であると思われる。

#### 【0011】

D4c/D4bが0.6未満であると、カラーとブラックの粒状感の差がどうしても生じるので、転写の改善効果と相殺され、画像品質が悪化する。D4c/D4bが0.96よりも大きいと、カラートナーとブラックトナーの転写性能の差が発散するので、転写機構の設計範囲が狭くなる。

#### 【0012】

Sc/Sbが0.750未満であると、カラーとブラックの転写適正領域がずれていく方向であるので、好ましくない。また、Sc/Sbが1.000より大きいと、高温高湿環境での転写改善効果が薄れ、多様なメディアでの転写性維持が難しくなる。

#### 【0013】

平均円形度が0.950よりも小さいと、転写効率が落ちるだけでなく、高温高湿環境における厚紙への転写適正領域が狭くなる。同様の理由で円形度標準偏差も0.040未満であることが求められる。

#### 【0014】

以上の条件に加え、下記関係式③、関係式④および関係式⑤を同時に満足することがより好ましい。

$$1.2 \leq U5c/U5b \leq 6.0 \quad \text{関係式③}$$

$$Up127b \leq 2.0\% \quad \text{関係式④}$$

$$Up127c \leq 1.0\% \quad \text{関係式⑤}$$

#### 【0015】

粒径5 $\mu$ m以下のトナーは、比表面積の増大により、単位質量当たりの帯電量に対する粒径の影響が大きくなる。よって、関係式③を満たすことで、カラーとブラックの帯電特性が調和し、転写性能が一層向上する。一方、粒径の大きなトナーは、質量当たりの帯電量が相対的に小さくなるので、がさつきや再転写に影響を及ぼしやすい。従って、関係式③、④および⑤を同時に満たすことで、転写適正領域において画像安定性がさらに向上する。より好ましくは、 $1.2 \leq U5$

$c/U5b \leq 3.0$ 、 $Up127b \leq 1.0\%$ 、 $Up127c \leq 0.5\%$ において、転写適正領域の拡大と、再転写抑制がさらに図られる。

#### 【0016】

本発明における、トナー粒径のより好ましい範囲は、 $3.2 \mu m \leq D4b \leq 10 \mu m$ かつ $3.0 \mu m \leq D4c \leq 9.6 \mu m$ である。その粒子径よりも大きいと、画像品質が悪くなる方向である。また、その条件よりも小さい粒径であった場合、現像領域や転写領域の設計が難しくなる方向である。

#### 【0017】

本発明では、シリカ微粒子がトナーに含まれていることが好ましい。さらには、BET比表面積の異なる少なくとも2種類以上の無機微粒子がトナーに含まれることがより好ましい。流動性付与、帯電保持効果あるいはトナー劣化防止の機能が効果的に働くからである。加えて、オイル処理が施されたシリカ微粒子をトナーに添加することが、転写効率および高温高湿環境におけるメディア対応を一層向上させるので、より好ましい。

#### 【0018】

関係式①と関係式②は、ブラックトナーはカラートナーと比べて粒径が大きいにもかかわらず、BET比表面積がカラートナーよりも大きいことを示しているが、これを達成する手段としては、(i) トナー母体の表面に凹凸を持たせる、(ii) 無機微粒子とトナー母体とを混合するときの強度を調製する、(iii) ブラックトナーに添加される無機微粒子のトータルBET比表面積を、カラートナーのそれよりも大きくする等が挙げられる。中でも、高温高湿環境での転写性能が、多数枚の印字後においても良好に維持されることから、単位質量当たりのブラックトナーに添加される無機微粒子のトータルBET比表面積が、単位質量あたりのカラートナーに添加される無機微粒子のトータルBET比表面積よりも大きいことが好ましい。

#### 【0019】

本発明は、各色ごとに少なくとも静電荷像担持体、帯電、現像およびトナー保持手段を有し、それらがタンデム型に配置されている画像形成方法において好適に使用できる。特に、中間転写体を用いた画像形成方法において、本発明の効果

を大きく引き出すことができる。また、静電荷像担持体に形成されたトナー像を転写した後、その静電荷像担持体に残留する転写残トナーの回収を兼ねている現像手段を用いる画像形成方法においても、本発明により転写性能の劣化が起こり難くなる。のみならず、本発明によりカラーブラック間のトナー帯電特性が調和することにより、再転写による他色トナー混入の悪影響を最小限に抑える効果もある。

#### 【0020】

本発明は、非磁性トナーおよび磁性キャリアとからなる二成分現像剤と補給用現像剤とからなる現像方式であって、該補給用現像剤中には磁性キャリアを含み、現像器中の劣化キャリアは順次回収されて、補給用現像剤のフレッシュなキャリアが順次補給されるオートリフレッシュ現像方式に好適である。オートリフレッシュ現像方式による長期安定性が、本発明によってより引き立つからである。例えば、印字比率の低いプリントが続いた後に印字比率の高いプリントがなされた際の急激な現像剤補給においても、トナー劣化抑制により帯電量変動を制御することができることで、転写性能が急激に変化することを防止する。

#### 【0021】

本発明において、トナーの平均粒子径は、コールターカウンタを用いて測定を実施した。即ち測定装置としては、コールターカウンタ T A - I I 型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約 1 % N a C l 水溶液を調製する。例えば I S O T O N - I I（コールター社製）が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液 100 ~ 150 m l 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1 ~ 5 m l 加え、更に測定試料を 2 ~ 20 m g 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパーチャーとして 100  $\mu$  m アパーチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布を算出した。それから本発明に関わる、個数分布から求めた 5.04  $\mu$  m 未満の割合を求めた。

#### 【0022】

チャンネルとしては、2.00 ~ 2.52  $\mu$  m 未満；2.52 ~ 3.17  $\mu$  m

未満; 3. 17 ~ 4. 00  $\mu\text{m}$ 未満; 4. 00 ~ 5. 04  $\mu\text{m}$ 未満; 5. 04 ~ 6. 35  $\mu\text{m}$ 未満; 6. 35 ~ 8. 00  $\mu\text{m}$ 未満; 8. 00 ~ 10. 08  $\mu\text{m}$ 未満; 10. 08 ~ 12. 70  $\mu\text{m}$ 未満; 12. 70 ~ 16. 00  $\mu\text{m}$ 未満; 16. 00 ~ 20. 20  $\mu\text{m}$ 未満; 20. 20 ~ 25. 40  $\mu\text{m}$ 未満; 25. 40 ~ 32. 00  $\mu\text{m}$ 未満; 32. 00 ~ 40. 30  $\mu\text{m}$ 未満の13チャンネルを用いる。

#### 【0023】

本発明におけるBET比表面積の測定は、脱ガス装置バキュプレップ061（マイクロメソテック社製）およびBET測定装置ジェミニ2375（マイクロメソテック社製）を用いて測定を行う。サンプル調製手順であるが、まず、空のサンプルセルの重量を測定した後、測定試料を1 ~ 1. 01 gの間に入るように充填し、脱ガス装置に、試料が充填されたサンプルセルをセットし、室温で3時間脱ガスを行う。脱ガス終了後、サンプルセル全体の質量を測定し、空サンプルセルとの差から試料の正確な質量を算出する。BET比表面積の測定手順を説明する。まず、BET測定装置のバランスポートおよび分析ポートに空のサンプルセルをセットする。次に、所定の位置に液体窒素の入ったデュワー瓶をセットし、飽和蒸気圧（P0）測定コマンドにより、P0を測定する。P0測定終了後、分析ポートに調製されたサンプルセルをセットし、サンプル質量およびP0を入力後、BET測定コマンドにより測定を開始する。後は自動でBET比表面積が算出される。

#### 【0024】

本発明におけるトナーの円相当径、円形度、及びそれらの頻度分布とは、トナー粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置FPIA-1000型（東亜医用電子社製）を用いて測定を行い、下式を用いて算出した。

#### 【0025】



## 【数 1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

## 【0026】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。

## 【0027】

本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合には 1.000 を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

## 【0028】

本発明において、トナーの個数基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当個数平均径  $D1$  ( $\mu\text{m}$ ) と粒径標準偏差  $SDd$  は、粒度分布の分割点  $i$  での粒径 (中心値) を  $d_i$ 、頻度を  $f_i$  とすると次式から算出される。

## 【0029】

## 【数 2】

$$\text{円相当個数平均径 } D1 = \sum_{i=1}^n (f_i \times d_i) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

$$\text{粒径標準偏差 } SDd = \left\{ \sum_{i=1}^n (D1 - d_i)^2 / \sum_{i=1}^{n-1} (f_i) \right\}^{1/2}$$

## 【0030】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度  $C$  と円形度標準偏差  $SDc$  は、粒度分布の分割点  $i$  での円形度 (中心値) を  $c_i$ 、頻度を  $f_{ci}$  とすると、次式から算出される。

## 【0031】

## 【数3】

$$\text{平均円形度 } C = \sum_{i=1}^m (c_i \times f_{c,i}) / \sum_{i=1}^m (f_{c,i})$$

$$\text{円形度標準偏差 } SD_c = \left\{ \sum_{i=1}^m (C - c_i)^2 / \sum_{i=1}^{m-1} (f_{c,i}) \right\}^{1/2}$$

## 【0032】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02gを加え、均一に分散させる。分散手段としては、超音波分散機UH-50型（エスエムテー社製）に振動子として5φのチタン合金チップを装着したものをを用い、5分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上にならないように適宜冷却する。

## 【0033】

トナー粒子の形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000～1万個/μlとなるように該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いてトナー粒子の円相当径や円形度頻度分布等を求める。

## 【0034】

本発明のトナーを製造する方法は、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法；単量体には可溶で水溶性重合開始剤の存在下で直接重合させてトナー粒子を生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法によるトナー粒子の製造などが挙げられる。また、マイクロカプセル製法のような界面重合法、*in situ*重合法、コアセルベーション法などの製造も挙げられる。さらに、特開昭62-106473号公報や特開昭63-186253号公報に開示されている様な、少なくとも1種以上の微粒子を凝集させ所望のトナーを得る界面重合法なども挙げられる。あるいは、粉碎法によって得られたトナーを、機械的衝撃力で球形化する方法などが挙げられる。

## 【0035】

中でも、小粒径のトナー粒子が容易に得られる懸濁重合方法が特に好ましい。トナー粒子の製造方法として懸濁重合を利用する場合には、以下の如き製造方法によって直接的にトナー粒子を製造することが可能である。

## 【0036】

単量体中に着色剤、重合開始剤、架橋剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、通常50～90℃（好ましくは55～85℃）の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、必要に応じPH変更しても良い。本発明では、更に、トナーの定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により収集し、乾燥する。

## 【0037】

以下に重合法トナーの材料に関して記載する。

## 【0038】

本発明のトナーを重合方法で製造する際に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体が用いられる。該ビニル系重合性単量体としては、主に単官能性重合性単量体を使用する。単官能性重合性単量体としては、スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ - $t$ - $e$ - $r$ - $t$ -ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチルスチレン、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -

プロピルアクリレート、i s o -プロピルアクリレート、n -ブチルアクリレート、i s o -ブチルアクリレート、t e r t -ブチルアクリレート、n -アミルアクリレート、n -ヘキシルアクリレート、2 -エチルヘキシルアクリレート、n -オクチルアクリレート、n -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2 -ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n -プロピルメタクリレート、i s o -プロピルメタクリレート、n -ブチルメタクリレート、i s o -ブチルメタクリレート、t e r t -ブチルメタクリレート、n -アミルメタクリレート、n -ヘキシルメタクリレート、2 -エチルヘキシルメタクリレート、n -オクチルメタクリレート、n -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

#### 【0039】

本発明においては、上記した単官能性重合性単量体を単独或いは、2 種以上組み合わせて使用する。

#### 【0040】

上記した重合性単量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油溶性開始剤及び／又は水溶性開始剤が用いられる。例えば、油溶性開始剤としては、2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス-2, 4 -ジメチルバレロニトリル、1, 1' -アゾビス（シクロヘキサ-1-カルボニトリル）、2, 2' -アゾビス-4 -メトキシ-2, 4 -ジメチルバレロニトリルの如きアゾ化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキサ

イド、ステアロイルパーオキサイド、プロピオニルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドの如きパーオキサイド系開始剤が挙げられる。

#### 【0041】

水溶性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス (N, N'-ジメチレンイソブチロアミジン) 塩酸塩、2, 2'-アゾビス (2-アミノジノプロパン) 塩酸塩、アゾビス (イソブチルアミジン) 塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素が挙げられる。

#### 【0042】

重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

#### 【0043】

分散安定剤としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、ヒドロキシアパタイト等が挙げられる。通常単量体組成物 100 質量部に対して水 300~3000 質量部を分散媒体として使用するのが好ましい。

#### 【0044】

有機系化合物としては例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が使用される。これら分散剤は、重合性単量体 100 質量部に対して 0.2~2.0 質量部を使用することが好ましい。

#### 【0045】

その他好ましく用いられる分散安定剤としては、硫酸、炭酸、燐酸、ピロ燐酸、ポリ燐酸の難水溶性金属塩があり、これらは分散媒中で高速攪拌下において酸アルカリ金属塩とハロゲン化金属塩との反応によって調製されることが好ましい。

#### 【0046】

これら分散剤の微細化のため0.001～0.1質量%の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

#### 【0047】

本発明において極性樹脂を用いる場合、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、セルロースなどが挙げられる。より好ましくは材料の多様性からポリエステルが望まれる。

#### 【0048】

該縮合系化合物の製造方法としては、例えば、酸化反応による合成法、カルボン酸及びその誘導体からの合成、マイケル付加反応に代表されるエステル基導入反応、カルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法、酸ハロゲン化物とアルコール化合物からの反応、エステル交換反応で製造される。触媒としては、エステル化反応に使う一般の酸性、アルカリ性触媒、例えば酢酸亜鉛、チタン化合物などでよい。その後、再結晶法、蒸留法などにより高純度化させてもよい。

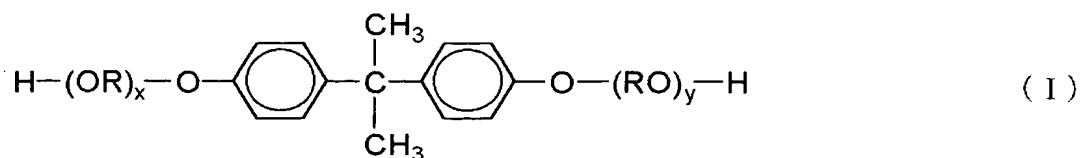
#### 【0049】

該縮合系化合物の特に好ましい製造方法は、原料の多用性、反応のしやすさからカルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応である。この場合、全成分中45～55mol%がアルコール成分であり、55～45mol%が酸成分であることが好ましい。アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,

3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、下記式 (I)

【0050】

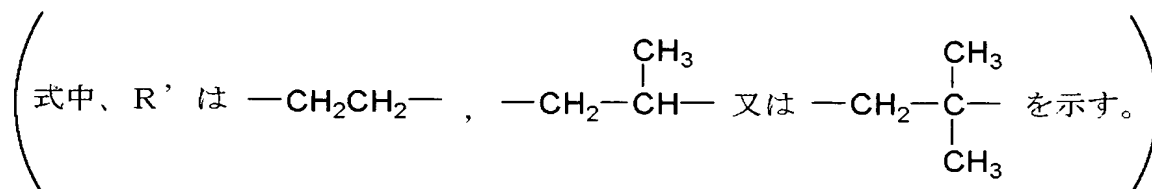
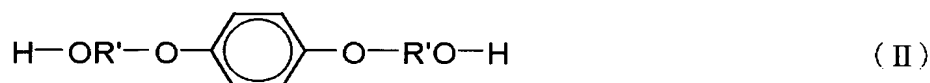
【化1】



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x, yはそれぞれ1以上の整数を示し、かつx+yの平均値は2~10を示す。)で示されるビスフェノール誘導体、又は下記式 (II)

【0051】

【化2】



で示されるジオールの如きジオール類が挙げられる。

【0052】

2価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ジフェニル-P・P'-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-P・P'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ジフェノキシエタン-P・P'-ジカルボン酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、グリタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリエチレンジカルボン酸、マロン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6~18のアルキル基又はアルケニル基

で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。

#### 【0053】

特に好ましい該縮合系化合物のアルコール成分としては前記（I）式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、*n*-ドデセニルコハク酸、又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸の如きジカルボン酸が挙げられる。

#### 【0054】

該縮合系化合物は、2価のジカルボン酸及び2価のジオールから合成することにより得ることが可能である。場合により、3価以上のポリカルボン酸又はポリオールを本発明に悪影響を与えない範囲で少量使用しても良い。

#### 【0055】

3価以上のポリカルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサントリカルボン酸類、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシルプロパン、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸及びそれらの無水物が挙げられる。

#### 【0056】

3価以上のトリオールとしては、スルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1, 2, 4-メタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

#### 【0057】

本発明において用いられる低軟化点物質としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロピッシ



ユワックスの如きポリメチレンワックス、アミドワックス、ケトンワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、エステルワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体が挙げられ、これらは低分子量成分が除去されたDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークがシャープなものが好ましい。また、これら2種類以上のブレンドでも構わない。

#### 【0058】

好ましく用いられるワックスとしては、炭素数15乃至100個の直鎖状のアルキルアルコール、直鎖状脂肪酸、直鎖状酸アミド、直鎖状エステルあるいは、モンタン系誘導体が挙げられる。これらワックスから液状脂肪酸の如き不純物を予め除去してあるものも好ましい。

#### 【0059】

さらに、好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラ触媒又は、その他の触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；アルキレンを重合する際に副生する低分子量アルキレンポリマーを分離精製したもの、；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素ポリマーの蒸留残分から、あるいは、蒸留残分を水素添加して得られる合成炭化水素から、特定の成分を抽出分別したポリメチレンワックスが挙げられる。これらワックスには酸化防止剤が添加されていてもよい。定着画像の透光性を向上させるためには、固体エステルワックスが好ましい。水系媒体中で直接的にトナー粒子を生成する場合には、重合性単量体100質量部に対して1乃至40質量部（より好ましくは、3～30質量部）配合し、トナー粒子に含有されるのが良い。

#### 【0060】

本発明に用いられる着色剤は、カーボンブラックあるいは以下に示したような公知のイエロー／マゼンタ／シアン着色剤が利用される。

#### 【0061】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表され

る化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180 等が好適に用いられる。

#### 【0062】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド 2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、122、146、166、150、169、177、184、185、202、206、220、221、254 が特に好ましい。

#### 【0063】

本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー 1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66 等が特に好適に利用される。これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐侯性、OHP 透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂 100 質量部に対し 1～20 質量部添加して用いられる。

#### 【0064】

本発明のトナーは、荷電制御剤を含有しても良い。例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4 級アンモニウム塩、カリックスアレーン等が挙げられる。

## 【0065】

あるいは、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類が挙げられる。これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。

## 【0066】

本発明に使用できるトナーの添加剤としては、シリカ、酸化チタン等の無機微粒子が好適に用いられる。その他、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムの如き酸化物の他に、炭化ケイ素、チッ化ケイ素、チッ化ホウ素、チッ化アルミニウム、炭酸マグネシウム、有機ケイ素化合物なども併用することが可能である。

## 【0067】

シリカは、出発材料あるいは温度等の酸化の条件により、ある程度任意に、一次粒子の合一をコントロールできる点で好ましい。例えば、かかるシリカは硅素ハロゲン化物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及びアルコキシド、水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ の如き製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物を硅素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

## 【0068】

更に、上記シリカは疎水化处理されていることが、トナーの帯電量の温度や湿度の如き環境依存性を少なくするため及びトナー表面からの過剰な遊離を防止するために良い。この疎水化处理剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤の如きカップリング剤が挙げられる。特にシランカップリング剤が、無機酸化物微粒子上の残存基あるいは吸着水と反応し均一な処理が達成され、トナーの帯電の安定化、流動性付与の点で好ましい。

## 【0069】

シランカップリング剤は、下記一般式



R：アルコキシ基

m：1～3の整数

Y：アルキル基

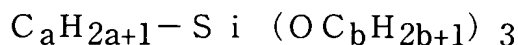
ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基を含む炭化水素基

n：1～3の整数

で表されるものであり、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

## 【0070】

より好ましくは、



a = 4～12、b = 1～3

である。ここで、一般式におけるaが4より小さいと、処理は容易となるが疎水性が十分に達成できない。またaが12より大きいと疎水性は十分になるが、粒

子同士の合一が多くなり、流動性付与能が低下してしまう。

#### 【0 0 7 1】

b は 3 より大きいと反応性が低下して疎水化が十分に行われなくなってしまう。したがって上記一般式における a は 4 ~ 1 2、好ましくは 4 ~ 8、b は 1 ~ 3、好ましくは 1 ~ 2 が良い。

#### 【0 0 7 2】

窒素元素を含むシランカップリング剤としては、反応制御のしやすさといったハンドリング性の見地から、また、帯電安定性の観点からヘキサメチルジシラザンが好ましい。

#### 【0 0 7 3】

その処理量は 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 5 0 質量部、粒子合一させずに均一に処理するためには 3 ~ 4 0 質量部とするのが好ましい。

#### 【0 0 7 4】

特に本発明では、オイルで処理されたシリカを用いることが特に好ましい。未処理のシリカに直接オイルで処理しても構わないが、好ましくは、上記疎水化処理をしたシリカにさらにオイル処理をすることが好ましい。オイルとしては、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、パラフィン、ミネラルオイル等が使用できるが、なかでも環境安定性に優れたジメチルポリシロキサンが好適である。処理に用いるオイル量は、シリカ微粒子母体 1 0 0 質量部に対して 2 ~ 4 0 質量部までが適量である。

#### 【0 0 7 5】

本発明においては、酸化チタンも好適に利用できる。その製法としては何ら制約はないが、ハロゲン化物あるいはアルコキシドを気相下で酸化する方法、あるいは水存在下で加水分解しながら生成する方法などが使用できる。例えば、アモルファス酸化チタンあるいはアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタンなどを用いることができる。また、それらチタニア微粒子は、シリカ同様疎水化処理やオイル処理を行うことができる。

#### 【0 0 7 6】

本発明のトナーにおいては、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加

剤、例えばポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末の如き研磨剤、酸化アルミニウム粉末の如きケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末の如き導電性付与剤、また、逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

#### 【0077】

本発明のトナーを二成分系現像剤として用いる場合には、本発明のトナーと共に、キャリアを用い現像剤として使用する。磁性キャリアとしては、鉄等の元素単独又は複合フェライト状態で構成される。磁性キャリアの形状として、球状、扁平又は不定形がある。更に磁性キャリア粒子表面状態の微細構造（たとえば表面凹凸性）をもコントロールすることが好ましい。一般的には、上記無機酸化物を焼成、造粒することにより、あらかじめ、磁性キャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法が用いられている。磁性キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機酸化物と樹脂を混練後、粉碎、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、さらには、直接無機酸化物とモノマーとの混練物を水系媒体中にて懸濁重合せしめ真球状の磁性キャリアを得る方法も利用することが可能である。

#### 【0078】

本発明が適用可能な画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

#### 【0079】

図1の現像器4は、二成分接触現像装置（二成分磁気ブラシ現像装置）であり、マグネットローラを内包した現像スリーブ41上にキャリアとトナーからなる現像剤を保持している。現像スリーブ41には所定間隙を有して、現像剤規制ブレード42が設けられ、現像スリーブ41の矢印C方向に回転に伴い、現像スリーブ41上に現像剤薄層を形成する。

#### 【0080】

現像スリーブ41は、感光ドラム1と所定間隙を有するように配置され、現像時においては、現像スリーブ41上に形成された現像剤薄層が、感光ドラム1に

対して接触する状態で現像できるように設定されている。現像器 4 内には、現像剤攪拌用の攪拌スクリー 43、44 があり、スリーブ回転と同期して回転し、補給されたトナーとキャリアを攪拌しトナーに所定のトリボを与える機能を有している。

#### 【0081】

図 2 は現像器 4 を上方から見た図であり、現像剤の循環状態と、長手配置を示している。スクリー 43、44 の回転に伴い矢印方向に現像剤は循環する。現像器 4 のスクリー 44 の上流側壁面には、現像剤の透磁率変化を検出して現像剤中のトナー濃度を検知するセンサー 44 を設けられており、そのセンサー 44 のやや下流側にトナー補給開口が設けられている。現像動作を行った後に現像剤がセンサー 44 部に運ばれここでトナー濃度を検知し、その検知結果に応じて現像剤中のトナー濃度を一定に維持するために、適宜現像剤供給ユニット（以下 T-CRG）5 から現像器 4 の開口 46 を通してトナー補給が行われる。補給されたトナーは矢印方向にスクリー 44 により搬送され、キャリアと混ざり合い適度なトリボを付与された後にスリーブ 41 近傍に運ばれ、現像スリーブ 41 上で薄層形成され現像に供される。

#### 【0082】

T-CRG 5 内には、トナー補給スクリー 51 があり、回転数（回転時間）によりトナー補給量を制御している。

#### 【0083】

図 3 に示すカラーレーザープリンタは、複数個のプロセカートリッジ 7 を有し、一旦第 2 の画像担持体である中間転写ベルト 8 に連続的に多重転写し、フルカラープリント画像を得る 4 連ドラム方式（インライン）プリンタである。図 3 において無端状の中間転写ベルト 8 が、駆動ローラ 8a、テンションローラ 8b 及び 2 次転写対向ローラ 8c に懸架され、図中矢印の方向に回転している。

#### 【0084】

プロセカートリッジ（以下 P-CRG）7 は、上記中間転写ベルト 8 に直列に各色に対応し 4 本配置されている。

#### 【0085】

以下、P-CRG7について説明する。

【0086】

イエロートナーを現像するP-CRG7内に配置される、感光ドラム1はその回転過程で、1次帯電ローラ2により所定の極性・電位に一様に帯電処理され、次いで不図示の画像露光手段（カラー原稿画像の色分解・結像露光光学系、画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して変調されたレーザビームを出力するレーザスキャンによる走査露光系等）による画像露光3を受けることにより目的のカラー画像の第1の色成分像（イエロー成分像）に対応した静電潜像が形成される。

【0087】

次いで、その静電潜像が第1現像器4（イエロー現像器）により第1色であるイエロートナーにより現像される。感光ドラム1上に形成されたイエロー画像は、中間転写ベルト8との1次転写ニップ部へ進入する。転写ニップ部では中間転写ベルト8の裏側に可撓性電極9を接触当接させている。可撓性電極9には各ポートで独立にバイアス印加可能とするため、1次転写バイアス源9a～9dを有している。中間転写ベルト8は1色目のポートでまずイエローを転写し、次いで先述した同様の工程を経た、各色に対応する感光ドラム1より順次マゼンタ、シアン、ブラックの各色を各ポートで多重転写する。

【0088】

図4は、転写残トナー回収を兼ねる現像手段を用いたカラーレーザープリンタの一例である。図4に示すカラーレーザープリンタは、複数の第一の静電荷像担持体である感光体ドラム411を有し、順次、第2の像担持体である中間転写ベルト466に連続的に多重転写し、フルカラープリント画像を得る4連ドラム方式（タンデム方式）プリンタである。

【0089】

図4において無端状の中間転写ベルト466が、駆動ローラ466a、テンションローラ466b及び2次転写対向ローラ466cに懸架され、図中矢印の方向に回転している。

【0090】



感光体ドラム 1 は、上記中間転写ベルト 466 の移動方向に、直列に各色に対応し 4 本配置されている。

#### 【0091】

イエロー現像器を有する感光体ドラム 1 は回転過程で、1 次帯電ローラ 422 により所定の極性・電位に一樣に帯電処理され、次いで不図示の画像露光手段（カラー原稿画像の色分解・結像露光光学系、画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して変調されたレーザビームを出力するレーザスキャンによる走査露光系等）による画像露光 433 を受けることにより目的のカラー画像の第 1 の色成分像（イエロー成分像）に対応した静電潜像が形成される。次いで、その静電潜像が第 1 現像器 444（イエロー現像器）により第 1 色であるイエロートナーにより現像される。

#### 【0092】

感光体ドラム 1 上に形成されたイエロー画像は、中間転写ベルト 466 との 1 次転写ニップ部へ進入する。転写ニップ部では中間転写ベルト 466 の裏側に電圧印加部材 477 を接触当接させている。電圧印加部材 477 には各ポートで独立にバイアス印加可能とするため、1 次転写バイアス源 477a～477d を有している。中間転写ベルト 466 は 1 色目のポートでまずイエローを転写し、次いで先述した工程を経た、各色に対応する感光体ドラム 1 より順次マゼンタ、シアン、ブラックの各色を各ポートで多重転写する。感光ドラム 1 上に残されたトナーは一次帯電ローラ 422 により、再帯電され、現像部にて回収され、トナーリサイクルを可能としたり、または、現像部を通過させ、中間転写ベルトの非画像領域において、それらのトナーを再び中間転写ベルト上へ戻し、中間転写ベルト周辺に配置するクリーナ装置 499 にて、回収される。中間転写ベルト 466 上で形成された 4 色フルカラー画像は、次いで 2 次転写ローラ 488 により、転写材 P に一括転写され、不図示の定着装置によって溶融定着されカラープリント画像を得る。

#### 【0093】

図 6 は、本発明の画像形成方法を実施可能な別の画像形成装置の概略図を示す。

## 【0094】

画像形成装置本体には、第1画像形成ユニットP a、第2画像形成ユニットP b、第3画像形成ユニットP c及び第4画像形成ユニットP dが併設され、各々異なった色の画像が潜像形成、現像、転写のプロセスを経て転写材上に形成される。画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について第1の画像形成ユニットP aを例に挙げて説明する。

## 【0095】

第1の画像形成ユニットP aは、潜像担持体としての30φの電子写真感光ドラム61aを具備し、この感光ドラム61aは矢印a方向へ回転移動される。62aは帯電手段としての一次帯電器であり、直径18mmの導電性弾性ローラーが感光ドラム61aの表面に接触するように配置されている。67aは、一次帯電器62aにより表面が帯電された感光ドラム61aに静電潜像を形成するためのレーザー光であり、図示されていない露光装置により照射される。63aは、感光ドラム61a上に担持されている静電潜像を現像してカラートナー画像を形成するための現像手段としての現像器でありカラートナーを保持している。64aは感光ドラム61aの表面に形成されたカラートナー画像をベルト状の転写材担持体68によって搬送されて来る転写材の表面に転写するための転写手段としての転写ブレードであり、この転写ブレード64aは、転写材担持体68の表面に当接して転写バイアスを印加し得るものである。この第1の画像形成ユニットP aは、一次帯電器62aによって感光体ドラム61aを均一に一次帯電した後、露光装置67aにより感光体ドラムに静電潜像を形成し、現像器63aで静電潜像をカラートナーを用いて現像し、この現像されたトナー画像を第1の転写部（感光体ドラムと転写材の当接位置）で転写材を担持搬送するベルト状の転写材担持体68の裏面側に当接する転写ブレード64aから転写バイアスを印加することによって転写材の表面に転写する。

## 【0096】

現像によりトナーが消費され、T/C比が低下すると、その低下をコイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサー85で検知し、消費されたトナー量に応じて補給用トナー65を補給する。尚

、トナー濃度検知センサー 85 は図示されないコイルを内部に有している。

#### 【0097】

本画像形成装置は、第1の画像形成ユニット P a と同様の構成で、現像器に保有されるカラートナーの色の異なる第2の画像形成ユニット P b、第3の画像形成ユニット P c、第4の画像形成ユニット P d の4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニット P a にイエロートナー、第2の画像形成ユニット P b にマゼンタトナー、第3の画像形成ユニット P c にシアントナー、及び第4の画像形成ユニット P d にブラックトナーをそれぞれ用い、各画像形成ユニットの転写部で各カラートナーの転写材上への転写が順次行なわれる。この工程で、レジストレーションを合わせつつ、同一転写材上に一回の転写材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器 69 によって転写材担持体 68 上から転写材が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器 70 に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

#### 【0098】

定着器 70 は、一对の 40 φ の定着ローラ 71 と 30 φ の加圧ローラ 72 を有し、定着ローラ 71 は、内部に加熱手段 75 及び 76 を有している。73 は、定着ローラ上の汚れを除去するウェッジである。

#### 【0099】

転写材上に転写された未定着のカラートナー画像は、この定着器 70 の定着ローラ 71 と加圧ローラ 72 との圧接部を通過することにより、熱及び圧力の作用により転写材上に定着される。

#### 【0100】

尚、図6において、転写材担持体 68 は、無端ベルト状部材であり、このベルト状部材は、80 の駆動ローラによって矢印 e 方向に移動するものである。79 は、転写ベルトクリーニング装置であり、81 はベルト従動ローラであり、82 は、ベルト除電器である。83 は転写材ホルダー内の転写材を転写材担持体 68 に搬送するための一对のレジストローラである。

#### 【0101】

転写手段としては、転写材担持体の裏面側に当接する転写ブレードに代えてローラ状の転写ローラの如き転写材担持体の裏面側に当接して転写バイアスを直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能である。

#### 【0102】

なお、本発明におけるトナーキットとは、トナーあるいはトナーとキャリアが混合された現像剤の入ったP-CRGあるいはT-CRGあるいはP-CRGおよびT-CRGが一体となったカートリッジ等、一般的なトナーカートリッジのことである。

#### 【0103】

本発明において、帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が $5 \sim 300 \text{ N/m}$ で、直流電圧に交流電圧を重畳したものを用いた時には、交流電圧 $= 0.5 \sim 5 \text{ kV p p}$ 、交流周波数 $= 50 \text{ Hz} \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧 $= \pm 0.2 \sim \pm 1.5 \text{ kV}$ であり、直流電圧を用いた時には、直流電圧 $= \pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ である。

#### 【0104】

接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜をもうけても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

#### 【0105】

転写ベルトの材質の選定としては、各色ポートでのレジストレーションを良くするため、伸縮する材料は望ましくなく、樹脂系或いは、金属芯体入りのゴムベルト、樹脂+ゴムベルトが望ましい。

#### 【0106】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これは、本発明を何ら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は、特に説明のない場合は質量部である。

#### 【0107】

(トナーの製造例 1)

下記のようにして、水系分散媒及び重合性単量体組成物を夫々調製した。

【0108】

水系分散媒の調製

内容積 200 リットルの容器中で、下記の成分を混合し、60℃に加温した後、高速回転剪断攪拌機を用いて回転数 55 s<sup>-1</sup>で攪拌した。

- ・ 水 950 部
- ・ 0.1 モル／リットル-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液 450 部

次に、容器内を窒素置換すると共に、これに 1.0 モル／リットルの CaCl<sub>2</sub>水溶液 68 部を添加して反応させ、リン酸カルシウム塩の微粒子を含む水系分散媒を得た。

【0109】

重合性単量体組成物の調製

- ・ スチレン 150 部
- ・ n-ブチルアクリレート 20 部
- ・ 着色剤 (C. I. ピグメントイエロー 180) 6 部
- ・ ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物 2 部
- ・ ポリエステル樹脂 15 部

(酸価 5、ピーク分子量 7000)

- ・ エステル系ワックス (融点 65℃) 30 部

上記した成分のうち、ポリエステル樹脂およびエステルワックスを除いた各成分を混合し、アトライター (三井三池工業 (株) 製) を用い 3 時間分散させた後、ポリエステル樹脂およびエステルワックスを加えて 60℃に加温して 1 時間混合し、重合性単量体組成物とした。

【0110】

上記で調製した水系分散媒が入っている高速回転剪断攪拌機の回転数を 55 s<sup>-1</sup>とし、この中に、上記で調製した重合性単量体組成物を投入して造粒を開始した。造粒開始 3 分後、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 7 部を、スチレン 30 部に溶解したものを添加し、さらに 12 分間造粒を続けた。

。15分間の造粒後、プロペラ攪拌羽根を備えた攪拌機の容器内に移し、回転数を  $0.83\text{ s}^{-1}$  回転にし、内温  $62^{\circ}\text{C}$  で反応を継続させた。6時間後、反応温度を  $80^{\circ}\text{C}$  に昇温し、加熱攪拌を5時間継続して重合を完了した。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、希塩酸を添加して分散剤を溶解し、固液分離、水洗、ろ過、乾燥することによりイエロートナー粒子を得た。

#### 【0111】

(トナーの製造例2)

トナーの製造例1において、着色剤をC. I. ピグメントレッド150に変更した以外は、トナーの製造例1と同様にしてマゼンタトナー粒子を製造した。

#### 【0112】

(トナーの製造例3)

トナーの製造例1において、着色剤をC. I. ピグメントブルー15:3に変更した以外は、トナーの製造例1と同様にしてシアントナー粒子を製造した。

#### 【0113】

(トナーの製造例4)

トナーの製造例1において、高速回転剪断攪拌機の造粒開始時の回転数を  $45\text{ s}^{-1}$  とし、着色剤をカーボンブラックに変更した以外は、トナーの製造例1と同様にしてブラックトナー粒子を製造した。

#### 【0114】

(トナーの製造例5)

トナーの製造例1において、0.1モル/リットル  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液の代わりに、0.2モル/リットル  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液を用いて、また、1.0モル/リットルの  $\text{CaCl}_2$  水溶液の添加量を136部に変更した以外は、トナーの製造例1と同様にしてイエロートナー粒子を製造した。

#### 【0115】

(トナーの製造例6)

トナーの製造例5において、着色剤をC. I. ピグメントレッド150に変更した以外は、トナーの製造例5と同様にしてマゼンタトナー粒子を製造した。

#### 【0116】

(トナーの製造例 7)

トナーの製造例 5 において、着色剤を C. I. ピグメントブルー 15 : 3 に変更した以外は、トナーの製造例 5 と同様にしてシアントナー粒子を製造した。

【0117】

(トナーの製造例 8)

トナーの製造例 5 において、高速回転剪断攪拌機の造粒開始時の回転数を  $45\text{ s}^{-1}$  とし、着色剤をカーボンブラックに変更した以外は、トナーの製造例 5 と同様にしてブラックトナー粒子を製造した。

【0118】

(トナーの製造例 9)

トナーの製造例 1 において、0.1 モル／リットル  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液の代わりに、0.08 モル／リットル  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液を用いて、また、1.0 モル／リットルの  $\text{CaCl}_2$  水溶液の添加量を 55 部に変更した以外は、イエロートナーの製造例 1 と同様にしてトナー粒子を製造した。

【0119】

(トナーの製造例 10)

トナーの製造例 9 において、着色剤を C. I. ピグメントレッド 150 に変更した以外は、トナーの製造例 9 と同様にしてマゼンタトナー粒子を製造した。

【0120】

(トナーの製造例 11)

トナーの製造例 9 において、着色剤を C. I. ピグメントブルー 15 : 3 に変更した以外は、トナーの製造例 9 と同様にしてシアントナー粒子を製造した。

【0121】

(トナーの製造例 12)

トナーの製造例 9 において、高速回転剪断攪拌機の造粒開始時の回転数を  $45\text{ s}^{-1}$  とし、着色剤をカーボンブラックに変更した以外は、トナーの製造例 9 と同様にしてブラックトナー粒子を製造した。

【0122】

(トナーの製造例 13)

トナーの製造例 4 において製造されたトナーについて、分級機によって微分をカットする操作を行ってブラックトナー粒子を得た。

### 【0123】

(トナーの製造例 14)

トナーの製造例 1 において、着色剤をカーボンブラックに変更した以外は、トナーの製造例 1 と同様にしてブラックトナー粒子を製造した。

### 【0124】

(トナーの製造例 15)

トナーの製造例 1 において、0.1 モル／リットル  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液の代わりに、0.05 モル／リットル  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液を用いて、また、1.0 モル／リットルの  $\text{CaCl}_2$  水溶液の添加量を 34 部に変更し、着色剤をカーボンブラックに変更した以外は、トナーの製造例 1 と同様にしてブラックトナー粒子を製造した。

### 【0125】

(トナーの製造例 16)

・ スチレン- <i>n</i> ブチルアクリレート共重合体	100 部
・ カーボンブラック	6 部
・ ジ- <i>tert</i> -ブチルサリチル酸金属化合物	4 部
・ エステルワックス	2 部

上記材料を、ヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2 軸式押出し機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1～2 mm 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに分級してブラックトナー粒子を製造した。

### 【0126】

〔実施例 1〕

トナーの製造例 1、トナーの製造例 2、トナーの製造例 3 およびトナーの製造例 4 において得られたイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックトナー粒子それぞれについて、イエロー及びシアンについては、分級操作により若干の粒度調整を行った後、トナー粒子 100 部に対して、表 1 に示した外添剤および添加量



によって、ヘンシェルミキサー 10B（三井三池化工機社製）において、回転数 3000 rpm、攪拌時間 4 分間の条件下で混合し、負摩擦帯電性のカラートナーを得た。各トナーの諸物性を表 3 に示す。なお、トナートリボ、トナー凝集度の測定方法については後述する。

#### 【0127】

得られたトナーは、各色ごとに 500 g を、図 1 に示した補給用トナーカートリッジに充填し、4 色の補給用トナーキットとした。

#### 【0128】

また、このトナー 7 部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア 93 部を混合して現像剤を調製し、この現像剤 250 g を各色ごとに図 1 に示した現像器に充填し、4 色のプロセストナーキットとした。

#### 【0129】

以上のトナーキットを用いて、20℃/55%RH の中温中湿環境および 30℃/80%RH の高温高湿環境下において、以下の評価方法に基づき、図 3 に示したフルカラー画像形成装置によって、紙面積に対するプリント比率 4 % での A4 紙 5 万枚連続プリント試験を行った。その結果、初期および 5 万枚のプリント後いずれにおいても、良好な転写性を示した。評価結果を表 5 に示す。

#### 【0130】

##### <評価方法>

##### (1) 厚紙に対する転写性

130 g/m<sup>2</sup> の厚紙において、イエロー、マゼンタおよびシアン 3 色による全ベタ重ね合わせ画像に対して、最も良好な転写効率を示す転写電流に合わせた時の、ブラック黒べた画像の転写ボソの評価を行った。評価基準は以下の通りである。

- A 均一な黒べた画像がプリントされる。
- B 強力な光にかざして見ると、ややがさついた不均一なべた画像であることが確認できる
- C ややがさついた不均一なべた画像である。
- D がさついた不均一なべた画像である

## 【0131】

## (2) 両面時の1面目/2面目の差

75 g/m<sup>2</sup>の普通紙において、イエロー、マゼンタおよびシアン3色による全ベタ重ね合わせ画像に対して最も良好な転写効率を示す転写電流に合わせ、ブラック黒べた画像の両面プリントを行った。評価基準は以下の通りである。

- A 両面とも均一な黒べた画像がプリントされる
- B 1面目はわずかに不均一な黒べた画像であるが、2面目は均一である
- C 1面目、2面目ともにわずかに不均一な黒べた画像である
- D 1面目において不均一なべた画像が確認できる

## 【0132】

## (3) カラートナー/ブラックトナー間の転写電流適正幅

75 g/m<sup>2</sup>の普通紙において、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの各トナーにおいて、転写電流と転写効率の関係を1  $\mu$  A刻みで測定し、各色について転写効率が85%以上の転写電流値を計測した。そこから、すべての色において、その転写電流幅が重複する領域を算出した。

## 【0133】

本評価の転写効率は、二次転写前後における単位面積当たりのトナー載り量の比率から算出した。

## 【0134】

## &lt;トナー帯電量測定&gt;

ブローオフ法に基づいてトナーの2成分摩擦帯電量を測定した。まず、トナー7部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア93部を混合して調製した現像剤を、30℃/80%RHの高温高湿環境下に15時間～20時間放置する。図5はトナーの2成分摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。底に635メッシュのスクリーン533のある金属製の測定容器522に、放置された現像剤を約0.3 g入れて金属製のフタ544をする。このときの測定容器2全体の重量を秤りW<sub>1</sub> (g)とする。次に、吸引機511 (測定容器522と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口577から吸引し風量調節弁566を調整して真空計555の圧力を250 mmAqとする。この状態で充分、好ま

しくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計599の電位をV（ボルト）とする。ここで588はコンデンサーであり容量をC（ $\mu$ F）とする。吸引後の測定容器全体の重量を秤り $W_2$ （g）とする。このトナーの摩擦帯電量（mC／kg）は下式の如く計算される。

【0135】

【数4】

$$\text{トナーの摩擦帯電量 (mC/kg)} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

【0136】

<トナー凝集度測定>

パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）の振動篩機を用い、振動台に400 mesh（目開き37  $\mu$ m）、200 mesh（目開き74  $\mu$ m）、100 mesh（目開き147  $\mu$ m）の篩を目開の狭い順に重なる様に、即ち、100 meshが最上位となる様に、400 mesh、200 mesh、100 meshの篩の順に重ねてセットする。このセットした100 meshの篩上に試料を加え、振動台の振幅が0.6  $\pm$  0.01 mmの範囲で15秒間振動を加える。その後、各篩上に残った試料の質量を測定し、下式に基づき凝集度を得る。凝集度の値が小さい程、トナーの流動性は高い。

【0137】

【数5】

$$\begin{aligned} \text{凝集度 (\%)} = & \frac{100 \text{ mesh 篩上の試料質量 (g)}}{5 \text{ g}} \times 100 \\ & + \frac{200 \text{ mesh 篩上の試料質量 (g)}}{5 \text{ g}} \times 100 \times 0.6 \\ & + \frac{400 \text{ mesh 篩上の試料質量 (g)}}{5 \text{ g}} \times 100 \times 0.2 \end{aligned}$$

【0138】

〔実施例2〕

表1－実施例2に示したトナー粒子を使用し、また表1－実施例2に示した外添処方によって実施例1と同様の混合条件でトナーを得た。その後実施例1と同

様の検討を行った。その結果、初期および5万枚プリント後いずれにおいても、良好な転写性を示した。トナー物性を表3に、評価結果を表5に示す。

#### 【0139】

##### 〔実施例3〕

表1－実施例3に示したトナー粒子を使用し、イエロー及びシアンについては、分級操作により若干の粒度調整を行った後、表1－実施例3に示した外添処方によって実施例1と同様の混合条件でトナーを得た。その後実施例1と同様の検討を行った。その結果、初期および5万枚プリント後いずれにおいても、良好な転写性を示した。トナー物性を表3に、評価結果を表5に示す。

#### 【0140】

##### 〔実施例4〕

表1－実施例4に示したトナー粒子を使用し、また表1－実施例4に示した外添処方によって実施例1と同様の混合条件でトナーを得た。その後実施例1と同様の検討を行った。その結果、初期および5万枚プリント後いずれにおいても、良好な転写性を示した。トナー物性を表3に、評価結果を表5に示す。

#### 【0141】

##### 〔実施例5〕

表1－実施例5に示したトナー粒子を使用し、また表1－実施例5に示したように、オイル処理のされていないシリカ微粒子を用いた外添処方によって、実施例1と同様の混合条件でトナーを得た。その後実施例1と同様の検討を行った。その結果、初期および5万枚プリント後いずれにおいても、良好な転写性を示した。トナー物性を表3に、評価結果を表5に示す。

#### 【0142】

##### 〔実施例6〕

図6に示したフルカラー画像形成装置を用いた以外は、実施例1と同様の検討を行った。その結果、初期および5万枚プリント後いずれにおいても、イエローべた画像、マゼンタべた画像およびシアンべた画像上へのブラックの文字画像転写（驚という文字を使用）の際に、飛び散りのない良好な画像が得られた。

#### 【0143】

## 〔実施例 7〕

図 4 に示したフルカラー画像形成装置を用いた以外は、実施例 1 と同様の検討を行った。その結果、初期および 5 万枚プリント後いずれにおいても、良好な転写性を示した。評価結果を表 5 に示す。

## 【0144】

## 〔実施例 8〕

表 1－実施例 8 に示したトナー粒子を使用し、また表 1－実施例 8 に示した外添処方によって実施例 1 と同様の混合条件でトナーを得た。その後実施例 1 と同様の検討を行った。その結果、初期および 5 万枚プリント後いずれにおいても、良好な転写性を示した。トナー物性を表 3 に、評価結果を表 5 に示す。

## 【0145】

## 〔比較例 1〕

表 2－比較例 1 に示したトナー粒子を使用し、また表 2－比較例 1 に示した外添処方によって実施例 1 と同様の混合条件でトナーを得た。その後実施例 1 と同様の検討を行った。その結果、初期から若干転写電流適正領域が狭く、耐久とともにその領域が狭くなった。トナー物性を表 4 に、評価結果を表 5 に示す。

## 【0146】

## 〔実施例 9〕

比較例 1 と同様の条件で、2.5 万枚の連続通紙試験を行ったところ、転写電流適正幅が  $6.0 \mu A$  となった。その後、使用中のブラックトナーキットを、実施例 1 で用いた新ブラックプロセストナーキットおよびブラック補給用トナーキットと交換し、さらに 2.5 万枚の連続印字試験を行った。その後、各項目について評価したところ、いずれも良好な転写性を示し、かつ転写電流適正幅も  $17 \mu A$  であることが確認された。

## 【0147】

## 〔比較例 2〕

表 2－比較例 2 に示したトナー粒子を使用し、また表 2－比較例 2 に示した外添処方によって実施例 1 と同様の混合条件でトナーを得た。その後実施例 1 と同様の検討を行った。その結果、初期からやや転写電流適正領域が狭く、耐久と

もにその適正領域が狭くなった。また、黒ベタの画像がやや粒状感のあるものとなった。トナー物性を表 4 に、評価結果を表 5 に示す。

【0148】

〔比較例 3〕

表 2-比較例 3 に示したトナー粒子を使用し、また表 2-比較例 3 に示した外添処方によって実施例 1 と同様の混合条件でトナーを得た。その後実施例 1 と同様の検討を行った。その結果、耐久とともに転写電流適正領域が狭くなり、がさついた画像が目立った。トナー物性を表 4 に、評価結果を表 5 に示す。

【0149】

〔比較例 4〕

表 2-比較例 4 に示したトナー粒子を使用し、また表 2-比較例 4 に示した外添処方によって実施例 1 と同様の混合条件でトナーを得た。その後実施例 1 と同様の検討を行った。その結果、初期から転写電流適正領域が狭く、ややがさついた画像が目立った。また、耐久とともに転写適正領域が狭くなり、がさついた画像が確認された。トナー物性を表 4 に、評価結果を表 5 に示す。

【0150】

〔実施例 10〕

比較例 4 と同様の条件で、2.5 万枚の連続通紙試験を行ったところ、厚紙でのがさつき、両面プリント時の 1 面目のがさつきが目立ち、転写電流適正幅も  $1.5 \mu\text{A}$  と狭いものとなった。その後、使用中のブラックトナーキットを、実施例 1 で用いた新ブラックプロセストナーキットおよびブラック補給用トナーキットと交換し、さらに 2.5 万枚の連続印字試験を行った。その後、各項目について評価したところ、いずれも良好な転写性を示し、かつ転写電流適正幅も  $17 \mu\text{A}$  であることが確認された。

【0151】

〔実施例 11〕

実施例 1 において、評価に用いた画像形成装置をオートリフレッシュ現像方式が適用できるように機構を変更し、T-CRG 中の補給用現像剤には 15 質量%の磁性キャリアを含有させ、高温高湿環境下において、紙面積に対するプリント

比率 4 % での、 $75 \text{ g/m}^2$  A4 普通紙 5 万枚連続プリント試験を行った。その結果、いずれも良好な転写性を示し、かつ転写電流適正幅も  $17 \mu\text{A}$  であることが確認された。さらにその後、プリント比率 1 % の画像を 1000 枚印字した後にプリント比率 100 % の画像を 20 枚印字させ、その直後に各項目について評価したところ、いずれも良好な転写性を示し、かつ転写電流適正幅も  $17 \mu\text{A}$  であることが確認された。

【0152】

【表 1】

	処理	シカ	チタ	シカ	チタ
	疎水化処理	ヘキサフルオロシラン	ヘキサフルオロシラン	ヘキサフルオロシラン	ヘキサフルオロシラン
	オイル処理	ネーリス・メタシロキサン	無し	無し	無し
	1 点法 BET 比表面積	80 $\text{m}^2/\text{g}$	110 $\text{m}^2/\text{g}$	100 $\text{m}^2/\text{g}$	100 $\text{m}^2/\text{g}$
	使用トナー				
実施例 1	Y	トナーの製造例 1	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	M	トナーの製造例 2	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	C	トナーの製造例 3	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	Bk	トナーの製造例 4	0.9 部	1.0 部	1.0 部
実施例 2	Y	トナーの製造例 5	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	M	トナーの製造例 6	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	C	トナーの製造例 7	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	Bk	トナーの製造例 8	0.9 部	1.0 部	1.0 部
実施例 3	Y	トナーの製造例 9	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	M	トナーの製造例 10	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	C	トナーの製造例 11	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	Bk	トナーの製造例 12	0.9 部	1.0 部	1.0 部
実施例 4	Y	トナーの製造例 1	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	M	トナーの製造例 2	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	C	トナーの製造例 3	0.8 部	0.8 部	0.8 部
	Bk	トナーの製造例 13	0.8 部	1.0 部	1.0 部
実施例 5	Y	トナーの製造例 1			0.8 部
	M	トナーの製造例 2			0.8 部
	C	トナーの製造例 3			0.8 部
	Bk	トナーの製造例 4			0.9 部
実施例 8	Y	トナーの製造例 1			1.1 部
	M	トナーの製造例 2			1.1 部
	C	トナーの製造例 3			1.1 部
	Bk	トナーの製造例 4			1.4 部

【0153】

【表 2】

				シリカ	チタン	シリカ
比較例 1	Y	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	M	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	C	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	Bk	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
		1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
比較例 2	Y	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	M	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	C	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	Bk	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
		1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
比較例 3	Y	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	M	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	C	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	Bk	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
		1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
比較例 4	Y	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	M	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	C	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
	Bk	1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ
		1点法 BET 比表面積	疎水化処理	ヘキシルジシラン	ヘキシルジシラン	シリカ

【0154】



【表3】

	使用トナリ	重量 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	5.04 $\mu\text{m}$ 以下 (%)	12.7 $\mu\text{m}$ 以上 (%)	1点法 BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均 円形度 (-)	円形度 標準偏差 (-)	中温中湿		高温高湿		D4c/D4b	Sc/Sb	U5c/U5b
								トナリ ( $\text{mC/kg}$ )	トナリ (%)	トナリ ( $\text{mC/kg}$ )	トナリ (%)			
実施例 1	Y	6.8	25.5	0.1	1.10	0.982	0.029	-30.5	20	-26.1	18	0.819	0.948	2.04
	M	6.8	24.8	0.5	1.07	0.981	0.028	-30.2	17	-24.1	15	0.819	0.922	1.98
	C	6.9	23.6	0.8	1.08	0.981	0.030	-29.6	17	-25.1	15	0.831	0.931	1.89
	Bk	8.3	12.5	1.1	1.16	0.977	0.033	-24.4	15	-22.7	12	-	-	-
実施例 2	Y	2.5	81.1	0.0	8.50	0.970	0.035	-38.9	18	-35.9	15	0.833	0.929	1.05
	M	2.5	80.1	0.0	8.45	0.968	0.035	-39.8	16	-33.2	14	0.833	0.923	1.03
	C	2.5	80.5	0.0	8.33	0.968	0.035	-39.6	16	-32.8	14	0.833	0.910	1.04
	Bk	3.0	77.5	0.1	9.15	0.970	0.036	-36.4	12	-31.4	11	-	-	-
実施例 3	Y	9.7	7.8	1.5	0.89	0.980	0.030	-28.5	20	-24.6	18	0.951	0.873	1.04
	M	9.7	8.0	1.0	0.90	0.977	0.032	-27.0	16	-22.0	14	0.951	0.882	1.07
	C	9.7	8.3	0.5	0.90	0.981	0.029	-27.6	15	-22.4	14	0.951	0.882	1.11
	Bk	10.2	7.5	2.0	1.02	0.974	0.034	-24.4	14	-19.8	12	-	-	-
実施例 4	Y	6.8	25.5	0.5	1.07	0.982	0.029	-31.1	20	-26.1	18	0.764	0.984	7.08
	M	6.8	24.8	0.5	1.07	0.981	0.028	-29.9	17	-24.1	15	0.764	0.984	6.89
	C	6.9	25.3	0.5	1.09	0.981	0.030	-29.9	17	-25.1	15	0.775	0.982	7.03
	Bk	8.9	3.6	1.0	1.11	0.977	0.030	-24.1	14	-19.7	11	-	-	-
実施例 5	Y	6.8	25.5	0.5	1.12	0.982	0.029	-31.2	20	-25.8	17	0.819	0.918	2.04
	M	6.8	24.8	0.5	1.12	0.981	0.028	-30.2	17	-24.0	14	0.819	0.918	1.98
	C	6.9	25.3	0.5	1.13	0.981	0.030	-29.9	17	-23.8	15	0.831	0.926	2.02
	Bk	8.3	12.5	1.1	1.22	0.977	0.033	-26.2	14	-20.1	11	-	-	-
実施例 6 7 11	Y	6.8	25.5	0.1	1.07	0.982	0.029	-30.5	20	-26.1	18	0.819	0.922	2.04
	M	6.8	24.8	0.5	1.07	0.981	0.028	-30.2	17	-24.1	15	0.819	0.922	1.98
	C	6.9	25.3	0.8	1.09	0.981	0.030	-29.6	17	-25.1	15	0.831	0.940	2.02
	Bk	8.3	12.5	1.1	1.16	0.977	0.033	-24.4	15	-22.7	12	-	-	-
実施例 8	Y	6.8	25.5	0.5	0.98	0.982	0.029	-29.0	15	-22.4	14	0.819	0.831	2.04
	M	6.8	24.8	0.5	0.99	0.981	0.028	-27.8	14	-20.5	11	0.819	0.839	1.98
	C	6.9	25.3	0.5	0.99	0.981	0.030	-27.8	13	-20.3	12	0.831	0.839	2.02
	Bk	8.3	12.5	1.0	1.18	0.977	0.033	-25.0	7	-17.7	6	-	-	-

【0155】

【表 4】

	使用例	重量 平均値	5.04 $\mu\text{m}$ 以下 (%)	12.7 $\mu\text{m}$ 以上 (%)	1 点法 BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均 円形度 (-)	円形度 標準偏差 (-)	中温中湿		高温中湿		高温高湿		D4c/D4b	Sc/Sb	U5c/U5b
								円形度 標準偏差 ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	円形度 標準偏差 (%)	円形度 標準偏差 ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	円形度 標準偏差 (%)	円形度 標準偏差 (%)	円形度 標準偏差 (%)			
比較例 1	Y	6.8	25.5	0.5	1.07	0.982	0.029	-33.5	22	-26.1	18	0.986	0.947	0.94		
	M	6.8	24.8	0.5	1.07	0.981	0.028	-30.0	20	-24.1	15	0.986	0.947	0.92		
	C	6.9	25.3	0.5	1.09	0.981	0.030	-30.5	20	-25.1	15	1.000	0.985	0.94		
	Bk	6.9	27.0	0.5	1.13	0.978	0.033	-26.6	16	-23.3	12	-	-	-		
比較例 2	Y	6.8	25.5	0.5	1.07	0.982	0.029	-33.5	22	-26.1	18	0.982	1.574	3.81		
	M	6.8	24.8	0.5	1.07	0.981	0.028	-30.0	20	-24.1	15	0.982	0.574	3.70		
	C	6.9	25.3	0.5	1.09	0.981	0.030	-30.5	20	-25.1	15	0.970	1.603	3.78		
	Bk	12.1	6.7	48.3	0.68	0.970	0.036	-25.0	16	-17.1	13	-	-	-		
比較例 3	Y	6.8	25.5	0.5	1.07	0.982	0.029	-33.5	22	-26.1	18	0.819	0.594	20.4		
	M	6.8	24.8	0.5	1.07	0.981	0.028	-30.0	20	-24.1	15	0.819	0.594	1.98		
	C	6.9	25.3	0.5	1.09	0.981	0.030	-30.5	20	-25.1	15	0.831	0.606	2.02		
	Bk	8.3	12.5	1.1	1.80	0.977	0.033	-25.6	8	-20.5	6	-	-	-		
比較例 4	Y	6.8	25.5	0.5	1.07	0.982	0.029	-33.5	22	-26.1	18	0.800	0.870	1.83		
	M	6.8	24.8	0.5	1.07	0.981	0.028	-30.0	20	-24.1	15	0.800	0.870	1.59		
	C	6.9	25.3	0.5	1.09	0.981	0.030	-30.5	20	-25.1	15	0.812	0.886	1.82		
	Bk	8.5	15.6	2.5	1.23	0.930	0.059	-25.8	11	-21.0	10	-	-	-		

【0156】 2

【表 5】

		初期			5万枚目		
		厚紙に対する 転写性	両面時の1面目 /2面目の差	カートリッジラケット間 の転写電流適正幅 (Y/M/C, $\mu$ A)	厚紙に対する 転写性	両面時の1面目 /2面目の差	カートリッジラケット間 の転写電流適正幅 (Y/M/C, $\mu$ A)
実施例 1	中温中湿	A	A	18/18/18	A	A	17/18/15
	高温高湿	A	A	17/17/17	A	A	15/13/12
実施例 2	中温中湿	A	A	13/13/13	A	A	12/12/12
	高温高湿	A	A	12/12/12	B	A	10/10/10
実施例 3	中温中湿	A	A	13/13/13	A	A	9.0/10/12
	高温高湿	A	A	13/13/13	B	A	7.0/8.5/10
実施例 4	中温中湿	A	A	13/13/13	A	A	11/11/11
	高温高湿	A	A	10/10/10	A	A	8.0/8.0/8.0
実施例 5	中温中湿	A	A	17/17/17	B	A	14/14/14
	高温高湿	A	A	18/18/18	B	B	12/12/12
実施例 7	中温中湿	A	A	18/18/18	A	A	17/17/17
	高温高湿	A	A	17/17/17	A	A	15/15/15
実施例 8	中温中湿	B	A	13/13/13	B	A	8.5/8.5/8.5
	高温高湿	B	A	10/10/10	B	B	7.0/7.0/7.0
比較例 1	中温中湿	A	A	11/11/11	A	A	9.5/9.5/9.5
	高温高湿	A	A	9.5/9.5/9.5	B	B	5.5/5.5/5.5
比較例 2	中温中湿	B	B	9.0/9.0/9.0	B	A	8.0/8.0/8.0
	高温高湿	C	B	4.0/4.0/4.0	D	D	2.5/2.5/2.5
比較例 3	中温中湿	A	A	7.5/7.5/7.5	A	A	5.5/5.5/5.5
	高温高湿	B	B	7.0/7.0/7.0	C	C	2.5/2.5/2.5
比較例 4	中温中湿	C	B	5.0/5.0/5.0	D	A	4.0/4.0/4.0
	高温高湿	C	C	2.0/2.0/2.0	D	D	1.5/1.5/1.5

【0157】

## 【発明の効果】

高転写効率によりトナー廃棄物の軽減がなされ、かつ、種々のメディアへの転写に対応できるトナーキットおよび画像形成方法を提供する。特に高温高湿環境においても高転写効率を維持しつつも飛び散り、がさつき等の問題発生を抑制するトナーキットおよび画像形成方法を提供する。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

本発明が適用可能な画像形成方法の説明図である。

**【図 2】**

図 1 の現像器を上方から見た図である。

**【図 3】**

カラーレーザープリンタの説明図である。

**【図 4】**

カラーレーザープリンタの他の実施態様の説明図である。

**【図 5】**

トナーの摩擦帯電量の測定に用いる装置の説明図である。

**【図 6】**

本発明が適用可能な画像形成方法の他の説明図である。

**【符号の説明】**

- 1 感光ドラム
- 2 帯電ローラ
- 3 レーザ光
- 4 現像装置
- 5 現像剤供給ユニット（補給用トナーキット）
- 6 クリーナ
- 7 プロセカートリッジ（プロセストナーキット）
- 8 中間転写ベルト
- 9 1 次転写電極
- 1 0 2 次転写ローラ
- 1 1 中間転写ベルトクリーナ
- 1 2 レジストローラ
- 2 0 強誘電体不揮発メモリ（F e R A M）
- 4 1 現像スリーブ
- 4 2 ブレード

4 3 および 4 4 現像剤攪拌スクリュー

4 5 トナー濃度検知センサー

4 6 現像器補給開口

5 1 スクリュー

4 1 1 感光ドラム

4 2 2 帯電ローラ

4 3 3 レーザ光

4 4 4 現像装置

4 6 6 中間転写ベルト

4 7 7 1 次転写ローラ

4 7 7 a ~ 4 7 7 d 1 次転写電極

4 8 8 2 次転写ローラ

4 9 9 中間転写ベルトクリーナ

6 1 a 感光ドラム

6 2 a 一次帯電器

6 3 a 現像器

6 4 a 転写ブレード

6 5 a 補給用トナー

6 7 a レーザー光

6 8 転写材担持体

6 9 分離帯電器

7 0 定着器

7 1 定着ローラ

7 2 加圧ローラ

7 3 ウェップ

7 5 および 7 6 加熱手段

7 9 転写ベルトクリーニング装置

8 0 駆動ローラ

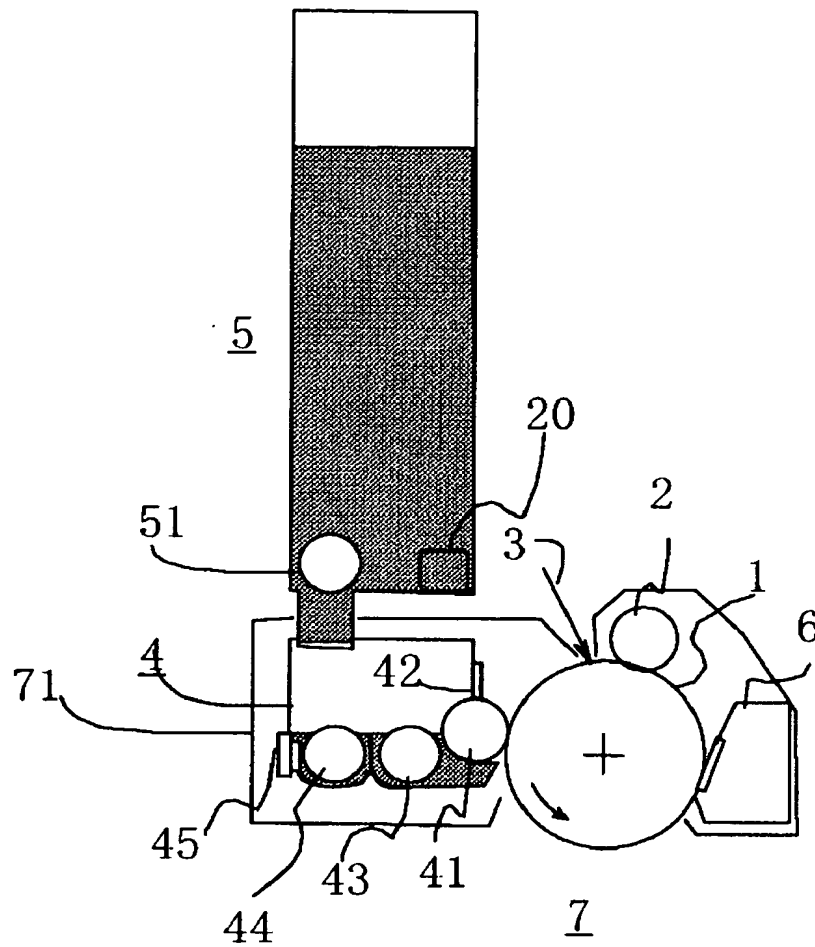
8 1 ベルト従動ローラ

- 8 2 ベルト除電器
- 8 3 レジストローラ
- 8 5 トナー濃度検知センサー

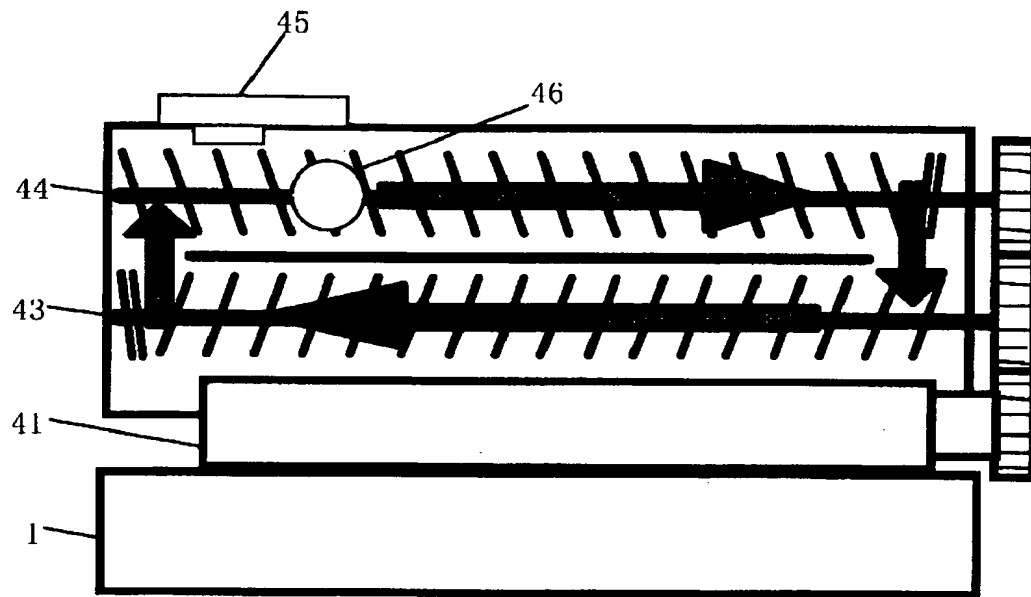
【書類名】

図面

【図 1】

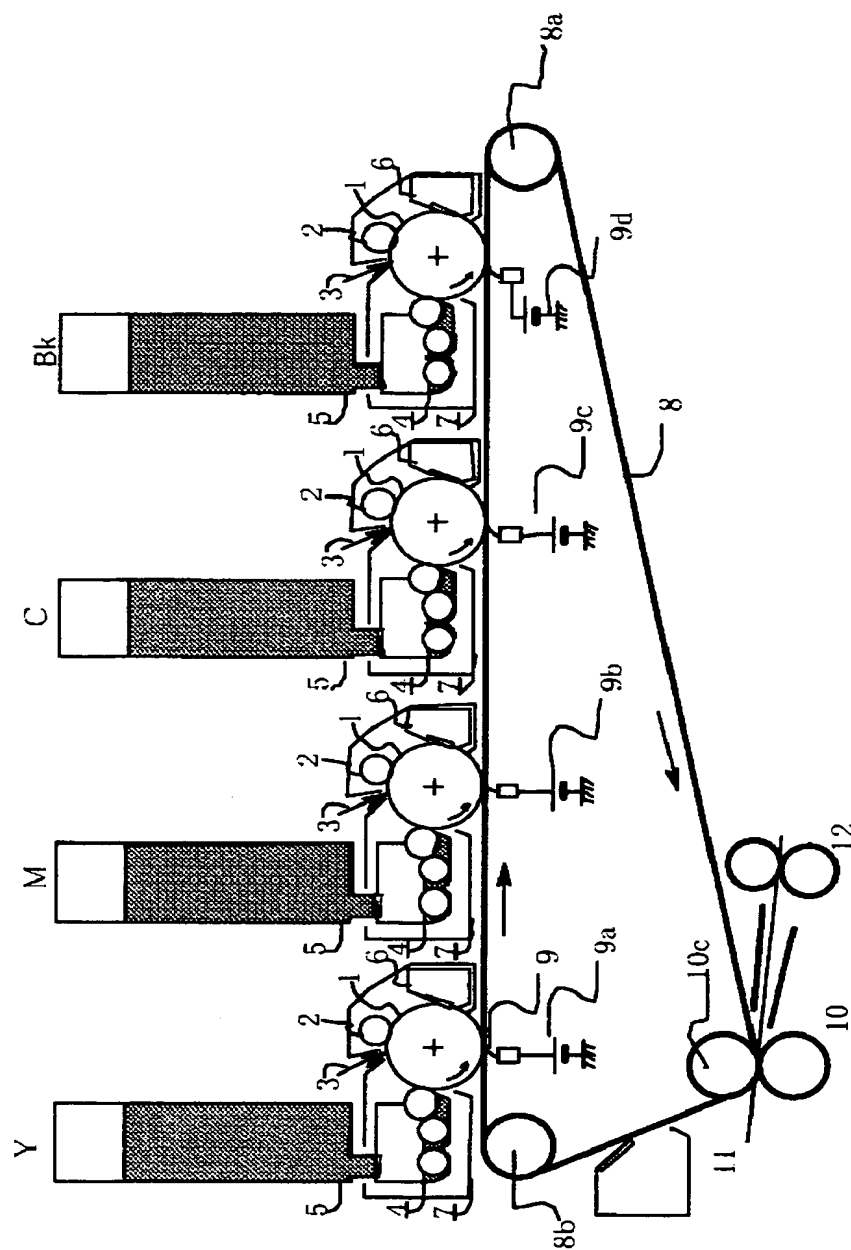


【図 2】

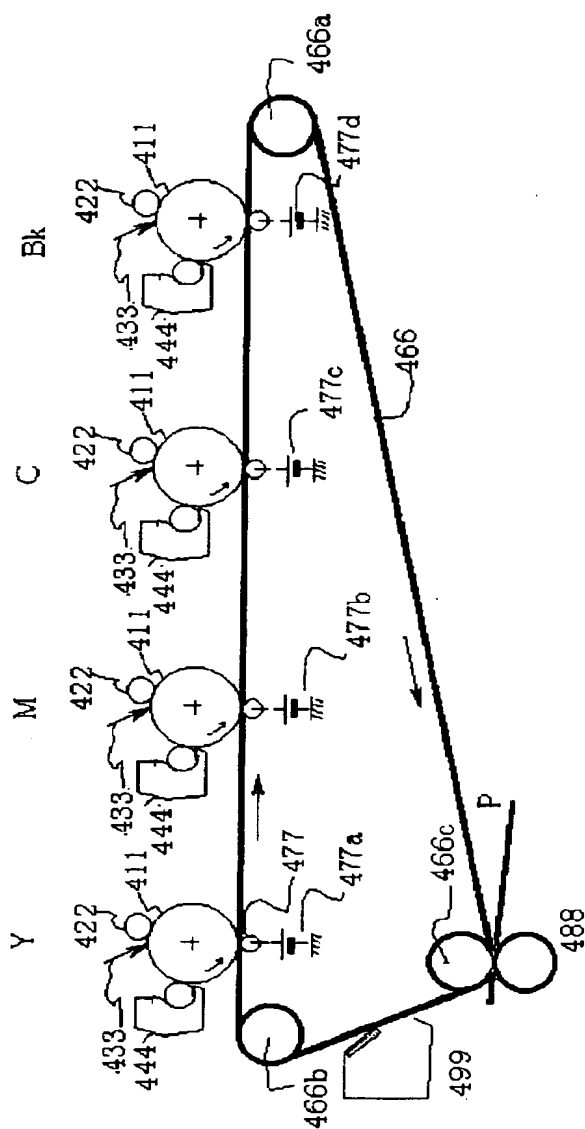




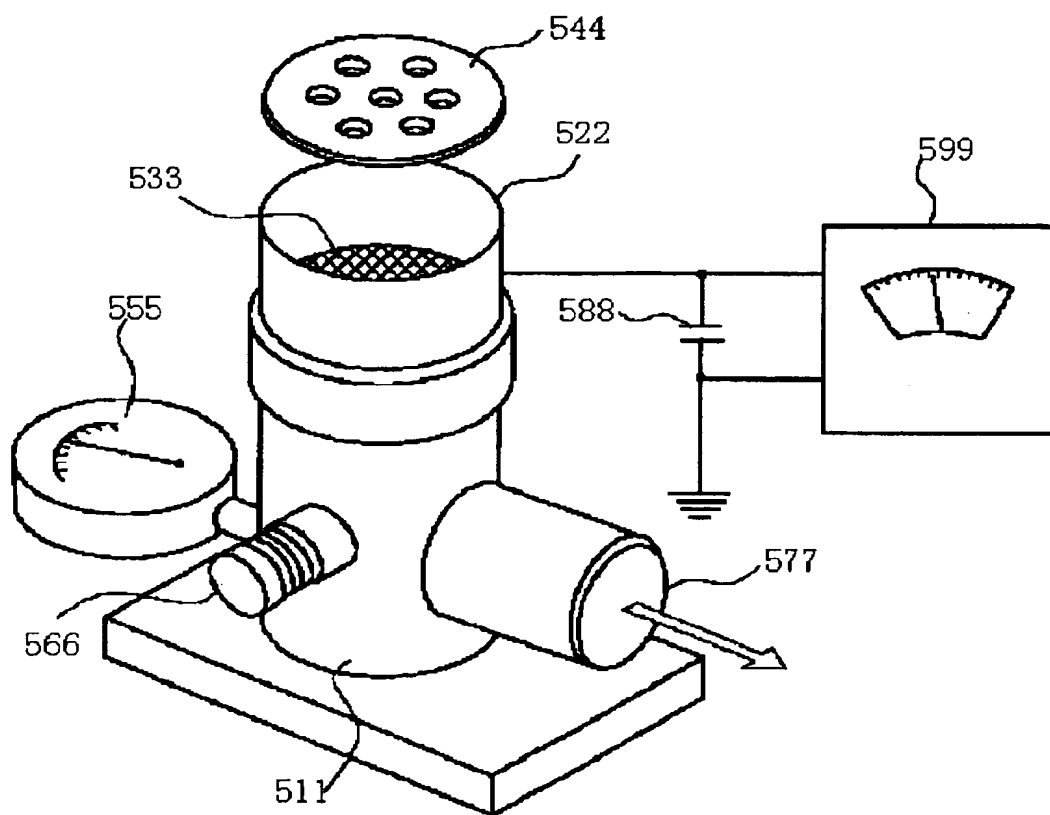
【図 3】



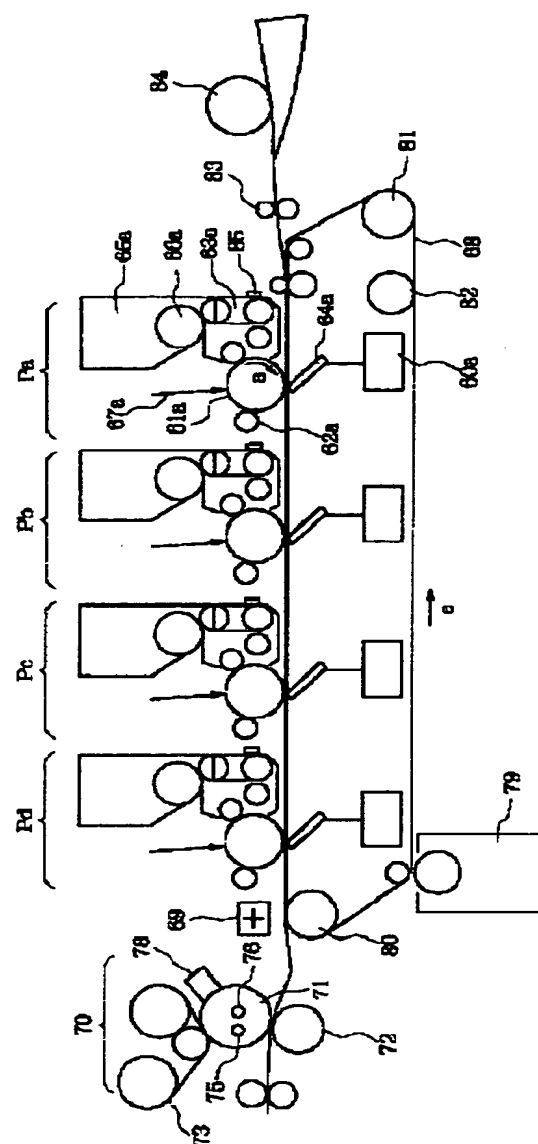
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特に高温高湿環境においても高転写効率を維持しつつも飛び散り、がさつき等の問題発生を抑制するトナーキットおよび画像形成方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 少なくともカーボンブラックを有する非磁性ブラックトナーを含む4色以上のトナーによるカラー画像形成方法であって、静電荷像を担持するための静電荷像担持体を帯電し、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成し、現像手段が有するトナーによって静電荷像を現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体上のトナー像を中間転写体を介して又は介さずに転写材へ転写し、転写材上のトナー像を定着手段によって定着するカラー画像形成方法において使用されるトナーキットであって、

該ブラックトナーの重量平均粒子径を $D4b$ 、一点法BET比表面積を $Sb$ とし、該カラートナーの重量平均粒子径を $D4c$ 、一点法BET比表面積を $Sc$ としたとき、各色のトナーキットそれぞれが保有するトナーは関係式①および関係式②を同時に満足し、かつ、該トナーキットが保有するトナーのフロー式粒子像測定装置で計測される平均円形度が0.950乃至1.000であり、円形度標準偏差が0.040未満である。

$$0.60 \leq D4c / D4b \leq 0.96 \quad \text{関係式①}$$

$$0.750 \leq Sc / Sb \leq 1.000 \quad \text{関係式②}$$

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 0 5 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社